

09/249,100
50f9

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1998年 3月26日

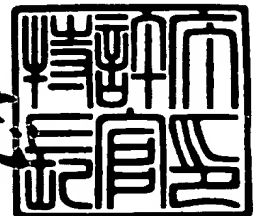
出 願 番 号
Application Number: 平成10年特許願第079034号

出 願 人
Applicant (s): 住友化学工業株式会社

1999年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3004462

【書類名】 特許願

【整理番号】 P149094

【提出日】 平成10年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 55/00

【発明の名称】 担持酸化ルテニウム触媒の製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 日比 卓男

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関 航平

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010238

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 担持酸化ルテニウム触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の全外表面の 80%以上の外表面について下記式（1）を充足し、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、担体にアルカリを担持し、次にハロゲン化ルテニウム、ルテニウムオキシ塩化物、ルテニウムアセチルアセトネート錯体、ルテニウム有機酸塩及びルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担持し、次に還元剤で処理し、更に酸化する、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法。

$$S/L < 0.35 \quad (1)$$

L：触媒の表面の任意の一点（A）において触媒表面に垂直に触媒内部へ下した垂線が、点（A）の反対側で触媒から外部へ出る触媒表面上の点を点（B）とする場合の点（A）と点（B）の距離

S：上記の点（A）から上記の垂線上に測定される距離であって、点（A）から酸化ルテニウムの存在がなくなる点（C）までの距離

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、触媒に含有されるルテニウムの単位重量当りの活性が高い触媒を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化ルテニウム触媒は、塩化水素の酸化反応による塩素の製造法の触媒として有用であり、塩化ルテニウムを加水分解し、酸化し、焼成して、得られることが知られている。たとえば特開平 9-67103 号公報では、ルテニウム化合物をアルカリ金属水酸化物で加水分解した後、水酸化チタンに担持し、空気焼成する

ことによって酸化チタンに担持した酸化ルテニウム触媒が得られることが記載されている。

【0003】

また、一般的に担持触媒は30～200オングストロームの細孔を有する担体に担持して調製されるために、反応の律速が触媒細孔内拡散律速となるので、触媒の活性向上は難しいことが知られている。その結果、反応は触媒粒子の外表面近傍で進行するので、触媒担体の外表面に担持された酸化ルテニウムは反応に使われるが、触媒粒子の内部に担持された酸化ルテニウムは反応に使われないと考えられる。

【0004】

工業的には、触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量当りの活性が高いことの両方が要求されるが、従来の触媒ではルテニウム当りの活性が不十分であったので、更に、触媒に含有される単位ルテニウム重量当りの活性が高い触媒の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、本発明は、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、触媒に含有されるルテニウムの単位重量当りの活性が高い触媒を製造する方法を提供する点に存するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、触媒の全外表面の80%以上の外表面について下記式(1)を充足し、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、担体にアルカリを担持し、次にハロゲン化ルテニウム、ルテニウムオキシ塩化物、ルテニウムアセチルアセトネート錯体、ルテニウム有機酸塩及びルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担持し、次に還元剤で処理し、更に酸化する、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法に係るものである。

$$S/L < 0.35 \quad (1)$$

L：触媒の表面の任意の一点（A）において触媒表面に垂直に触媒内部へ下した垂線が、点（A）の反対側で触媒から外部へ出る触媒表面上の点を点（B）とする場合の点（A）と点（B）の距離

S：上記の点（A）から上記の垂線上に測定される距離であって、点（A）から酸化ルテニウムの存在がなくなる点（C）までの距離

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒は、触媒の全外表面の80%以上の外表面について下記式（1）を充足し、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒である。

$$S/L < 0.35 \quad (1)$$

【0008】

ここでLは、触媒の表面の任意の一点（A）において触媒表面に垂直に触媒内部へ下した垂線が、点（A）の反対側で触媒から外部へ出る触媒表面上の点を点（B）とする場合の点（A）と点（B）の距離である。

【0009】

またSは、上記の点（A）から上記の垂線上に測定される距離であって、点（A）から酸化ルテニウムの存在がなくなる点（C）までの距離である。

【0010】

なお、好ましくは、 $S/L < 0.30$ である。

【0011】

すなわち、本発明の触媒は、上記式（1）で規定するとおり、実質上、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有するものであり、触媒の内部には酸化ルテニウムを含有しないものである。かかる構造をとることにより、触媒に含有されるルテニウムの単位重量当りの活性を高くすることができる。

【0012】

本発明の触媒の構造を、触媒の断面図を用いて具体的に説明する。

【0013】

触媒が球形である場合は、図 1 に示すとおりである。L は球の中心を通る直径に相当し、S は酸化ルテニウムを含有する球の外表面殻層の厚さに相当する。

【0014】

触媒が円柱状である場合は、図 2 に示すとおりである。

【0015】

触媒が内部に空隙部を有する円柱状である場合は、図 3 に示すとおりである。

【0016】

本発明の触媒は、上記以外の形状を有するものであってもよい。

【0017】

触媒が上記の条件に適合するものとするには、以下に説明する触媒の製造方法とし、特に、用いる担体にアルカリを前担持し、次いで特定のルテニウム化合物を担持し、次に、酸塩基反応により担体外表面にルテニウム化合物の沈殿を形成させることにより、上記式 (1) を充足するように調整する。

【0018】

上記式 (1) を充足することを確認する方法としては、担持酸化ルテニウム触媒の粒子の中心を通る平面で切断し目盛り付きルーペで測定する方法、同様に切断し、X線マイクロアナライザー (EPMA) で測定する方法などがあげられる。また、担体にルテニウム化合物を含浸し乾燥することによってルテニウム成分は担体に固定化されるので、ルテニウム成分が触媒調製工程で大きく移動することはない。そこで、ルテニウム化合物を含浸し乾燥した段階でルテニウム化合物が担持された層の厚さを測定することで酸化ルテニウムの層の厚さとして代用することができる。

【0019】

本発明の触媒は、担体にアルカリを担持し、次にハロゲン化ルテニウム、ルテニウムオキシ塩化物、ルテニウムアセチルアセトネート錯体、ルテニウム有機酸塩及びルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担持し、次に還元剤で処理し、更に酸化することにより製造される。かかる工程を用いることにより、触媒の活性を高くすることができる。

【0020】

担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、及び複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。酸化ルテニウムと担体の重量比は、通常、 $0.1/99.9 \sim 20.0/80.0$ であり、好ましくは、 $0.5/99.5 \sim 15.0/85.0$ であり、より好ましくは $1.0/99.0 \sim 15.0/85.0$ である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

【0021】

本発明の酸化ルテニウムを担体の表面に担持する方法を以下に説明する。すなわち、以下に述べるアルカリ含浸担持法によって酸化ルテニウムを酸化チタンなどの担体の外表面に良好に担持することができることを見いだしたので、調製例を示して説明する。すなわち、まず、適当な粒径の酸化チタンなどの担体に水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物や炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどのアルカリの水溶液を含浸させる。この際にアルカリの種類やアルカリの濃度、及び、担持するルテニウム化合物の量、ルテニウム化合物を含浸してから乾燥するまでの時間を変えることによって担体に担持される表面のルテニウム化合物の層の厚さが決められる。例えば、水酸化カリウムを用いた場合、含浸する水溶液の濃度を 0.1 規定から 2.0 規定まで変化させることによってルテニウム化合物の含浸される層の厚さを変化させることができる。次に、アルカリの水溶液を担体に含浸させた後に担体を乾燥する。次に、ルテニウム化合物の溶液を担体に含浸させる。溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液、あるいは、水と有機溶媒の混合溶液などが使用できるが、エタノールなどの有機溶媒の溶液が好ましい。次いで、ルテニウム化合物を含浸させた担体を乾燥して、アルカリで加水分解して水酸化ルテニウムとし酸化ルテニウムとする方法や、担持したルテニウム化合物を還元して一旦金属ルテニウムとし、酸化して酸化ルテニウムとする方法などがあげられる。

【0022】

アルカリの水溶液を担体に含浸する工程において好ましく用いられるアルカリの種類は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムがあげられる。担体に含浸するアルカリの濃度は通常0.01~4.0規定があげられるが、好ましくは、0.1~3.0規定があげられる。ルテニウム化合物をアルカリ含浸担持した担体に含浸してから乾燥するまでの時間が長い場合には、ルテニウム化合物が担体内部まで含浸されるので、用いるアルカリの種類、濃度によって適当な時間を選定しなければならないが、通常含浸した後直ちに乾燥するかないしは、120分までに放置後に乾燥する。好ましくは含浸した後直ちに乾燥するかないしは、30分まで放置後に乾燥する。

【0023】

担体に担持するルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などのルテニウムのハロゲン化物、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などのルテニウムオキシ塩化物、 $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ ルテニウムアセチルアセトネート錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ OCOCH_3 水和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$ (R =炭素数1-3のアルキル基)などのルテニウム有機酸塩、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体があげられる。好ましいルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などのルテニウム塩化物、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などのルテニウム臭化物などのハロゲン化ルテニウムがあげられる。更に好ましくは、塩化ルテニウム水和物があげられる。

【0024】

次に、担持酸化ルテニウム触媒の調製法の例について述べる。すなわち、担持したルテニウム化合物をアルカリ金属水酸化物の水溶液などのアルカリで加水分解して、水酸化ルテニウムとし、酸化して酸化ルテニウムとする方法や、担持したルテニウム化合物を還元して、一旦、金属ルテニウムとし、酸化して酸化ルテニウムとする方法があげられるが、ここでは例として、ルテニウム化合物を還元

する方法を例示する。ルテニウム化合物を還元する方法は、水素気流下に加熱する方法や、ヒドラジン、ホルムアルデヒドや水素化ホウ素ナトリウムを用いて湿式還元する方法、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、水素化トリセクロブチルホウ素リチウム、水素化トリセクロブチルホウ素ナトリウム、水素化トリセクロブチルホウ素カリウム、リチウムアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドなどを用いて還元する方法などがあげられるが、ここでは水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を用いる方法を例示する。すなわち、上記の担体にルテニウム化合物を担持して乾燥した後、水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸す。溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられるが、水と有機溶媒の混合溶液も使用できる。以上の溶液で湿式還元した後に水洗し、乾燥する。次いで、ルテニウムを担持した触媒を酸化して酸化ルテニウムとするが、酸化剤を用いる方法や、空気中で焼成する方法などがあげられる。その際にルテニウム担持触媒に塩化カリウムなどのアルカリ金属塩化物水溶液を含浸させ、乾燥させた後に空気中で焼成して酸化ルテニウムにする方法も好ましい方法である。その際には残存しているアルカリ金属塩化物を水洗して除去し、乾燥することによって担持酸化ルテニウム触媒を調製することができる。

【0025】

担体に含浸するルテニウム化合物の量は既に述べた好ましい酸化ルテニウム担持量に対応するルテニウム化合物の量が通常用いられる。

【0026】

担持したルテニウム化合物を還元する際に用いられる還元剤は種々あげられるが、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を用いる場合は溶液として用いるのが好ましく、濃度としては通常 0.05~20 wt % があげられ、好ましくは、0.1~10 wt % があげられる。また、担持したルテニウム化合物に対する水素化ホウ素ナトリウムのモル比は、通常 1.0~3.0 があげられ、好ましくは 2.0~1.5 があげられる。

【0027】

次いで、還元されて得られた担持金属ルテニウム触媒を酸化して担持酸化ルテ

ニウム触媒とする方法を例示するが、ここでは空气中で焼成する方法の例をあげる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常空気が用いられる。

【0028】

焼成温度は、通常100～600℃であり、好ましくは280～450℃である。焼成温度が低すぎると金属ルテニウム粒子が多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、通常30分～10時間である。

【0029】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが好ましい。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

【0030】

アルカリ金属塩としては、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどをあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、更に好ましくは塩化カリウムである。

【0031】

ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01～10が好ましく、0.1～5が更に好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0032】

焼成により、担体に担持された金属ルテニウムは担持酸化ルテニウム触媒に変換される。金属ルテニウムが酸化ルテニウムに変換されたことはX線回折やXPS（X線光電子分光）などの分析により確認することができる。なお、金属ルテニウムは、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、金属ルテニウムが残留していることも許容され得る。

【0033】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

【0034】

実施例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（触媒化成（株）No. 1）40.3 g に繊維状セルロース（東洋濾紙社製、濾紙 5 B）12.8 g を水分散させたものを混合し、酸化チタンゾル（堺化学（株）CSB, TiO_2 含量 38 wt %）31.5 g 及び水を加え混練した。混練したものを 60℃ で乾燥し、粘土状にして棒状に成型した。次いで、この粘土状固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、64.3 g の白色固体を得た。得られた固体を空气中で 500℃ まで 3 時間で昇温した後、同温度で 5 時間焼成し、白色棒状酸化チタン担体 48.5 g を得た。次に、得られた固体を破碎し、8.6～16 メッシュの 28.0 g の固体を得た。

このようにして得られた酸化チタン担体を 5.1 g 分取し、これに 0.5 N 水酸化カリウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中 60℃ で 2 時間乾燥した。この時加えた水酸化カリウム溶液の含浸量は 3.6 g であった。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ru 含量 35.5%) 0.71 g をエタノール 3.0 g に溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中 60℃ で 2 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 0.55 g と水 2.0 g とエタノール 42.3 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、200 ml の水を加えた後、pH は 9.2 であった。この溶液に 0.1 N HCl を 3.6 g 注加し、pH を 6.7 にした。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。次

に、この固体を60℃で4時間乾燥し、5.2gの青黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム0.63gを純水3.2gに溶解した溶液を含浸させ、60℃で4時間乾燥した。乾燥したものを空气中で350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。次に、焼成した固体を500mlの純水で30分間洗浄し濾別した。この操作を5回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を60℃で4時間乾燥して、8.6~16メッシュの青黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒5.1gが得られた。目盛り付きルーペで RuO_2 層の厚さを測定したところ、酸化ルテニウムは外表面から0.3mmに担持されていた。測定した触媒の粒径は1.5mmであった。

触媒において酸化ルテニウムが触媒表面に担持される範囲 S/L に関して L 及び S を前記のとおり求めた。その結果、 S/L の計算値は、0.2であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを1~2mm球の市販の酸化チタン担体（堺化学CS300S-12）5gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填した。塩化水素ガスを195ml/min、酸素ガスを198ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を300℃とした。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.30 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0035】

実施例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2mmφの球形の酸化チタン担体（堺化学CS300S-12）5.1gに2.0M炭酸水素アンモニウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中60℃で2時間乾燥した。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量

35.5%) 0.71 g をエタノール 2.2 g に溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中 60℃ で 2 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。乾燥後、塩化ルテニウムは外表面から 0.25 mm の範囲に担持されていた。次いで、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 0.50 g とエタノール 60.9 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、200 ml の水を加えた後、pH は 4.5 であった。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。5 回目の洗浄液の pH は 5.2 であった。次に、この固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、5.4 g の青黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.19 g を純水 1.9 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60℃ で 4 時間乾燥して黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.4 g が得られた。EPMA で RuO_2 層の厚さを測定したところ、酸化ルテニウムは外表面から 0.15 ~ 0.25 mm の範囲に担持されていた。測定した触媒の粒径は 1.4 ~ 1.6 mm であった。

なお、酸化ルテニウムが触媒表面に担持される範囲 S/L の計算値は、0.09 ~ 0.18 であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させ、内温を 302℃ とした以外は実施例 1 に準拠して

行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.47 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0036】

実施例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2 mm ϕ の球形の酸化チタン担体（堺化学 CS300S-12）5.0 g に 2.0 M 炭酸アンモニウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中 60℃ で 2 時間乾燥した。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%) 0.70 g をエタノール 1.5 g に溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中 60℃ で 2 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 0.50 g と水 2.1 g とエタノール 41.1 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、200 ml の水を加えた後、pH は 3.9 であった。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。5 回目の洗浄液の pH は 5.6 であった。次に、この固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、5.3 g の黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.19 g を純水 1.9 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60℃ で 4 時間乾燥した。黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.2 g が得られた。EPMA で RuO_2 層の厚さを測定したところ、酸化ルテニウムは外表面から 0.19~0.30 mm の範囲に担持されていた。測定した触媒の粒径は 1.5~1.6 mm であった。

なお、酸化ルテニウムが触媒表面に担持される範囲 S/L の計算値は、0.13~0.19 であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.34 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0037】

実施例 4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2 mm ϕ の球形の酸化チタン担体（堺化学 CS300S-12）5.0 g に 2.0 N 水酸化カリウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中 60℃ で 2 時間乾燥した。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%）0.71 g をエタノール 3.0 g に溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中 60℃ で 2 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）0.57 g と水 2.0 g とエタノール 42.5 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。ついで、この固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、5.1 g の黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.19 g を純水 1.8 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗

浄した後、固体を 60℃ で 4 時間乾燥した。黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.1g が得られた。EPMA で RuO_2 層の厚さを測定したところ、酸化ルテニウムは外表面から 0.11 ~ 0.18 mm の範囲に担持されていた。測定した触媒の粒径は 1.5 ~ 1.7 mm であった。

なお、酸化ルテニウムが触媒表面に担持される範囲 S/L の計算値は、0.06 ~ 0.11 であった。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.29 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0038】

比較例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%) 0.70g を水 4.0g に溶解した。水溶液をよく攪拌した後、12 ~ 18.5 メッシュにそろえ、空气中 500℃ で 1 時間乾燥したシリカ (富士シリシア (株) 製 キャリアクト G-10) 5.0g に滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを 100 ml/min の窒素気流下、室温から 100℃ まで 30 分で昇温し、同温度で 2 時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を 100 ml/min の空気気流下、室温から 250℃ まで 1 時間 30 分で昇温し、同温度で 3 時間乾燥した後、室温まで放冷し、5.37g の黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 重量\% であった。}$$

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒 2.5g を酸化チタン担

体で希釈せず、実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを 202 ml/min で流通させ、酸素ガスを 213 ml/min で流通させ、内温を 301°C とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 1.7 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0039】

比較例 2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、硝酸クロム 9 水和物 60.3 g を水 600 ml に溶解し、次いで 45°C まで昇温して、攪拌下 25 重量%のアンモニア水 64.9 g を 1.5 時間かけて滴下し、同温度で 30 分間攪拌を続けた。生成した沈殿に水 3.3 l を加えて一夜放置し、沈降させた後、上澄をデカンテーションにより除去した。次に、水を 2.7 l 加えて 30 分間よく攪拌した。この操作を 5 回くり返して沈殿を洗浄した後、デカンテーションにより上澄を除去し 20 重量%のシリカゾルを 49 g 添加し、攪拌した後、ロータリーエバポレーターで 60°C で蒸発乾固せしめた。次に、 60°C で 8 時間乾燥し、更に 120°C で 6 時間乾燥して緑色の固体を得た。次いで、これを空气中 600°C で 3 時間焼成し、 $12 \sim 18.5$ メッシュに成形して $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒を得た。

この様にして得られた $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒 2.5 g を酸化チタン担体で希釈せず、実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガス 192 ml/min で流通させ、酸素ガスを 200 ml/min で流通させ、内温を 301°C とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 3.7 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.19 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g 触媒}$ であった。

【0040】

比較例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン（堺化学工業（株）製、CS-300）を乳鉢で粉碎し、粉状にしたもの 8.0 g と二酸化ルテニウム粉（NEケムキャット（株）製） 0.53 g とを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、 $12 \sim 18.5$ メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は 6.2 重量%であった。

ルテニウム含量の計算値は4.7重量%であった。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを199ml/min、酸素ガスを194ml/minで流通させ、内温を299℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.3時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.83 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。

【0041】

比較例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル41.7gを186mlのエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド56.8gを注加し、室温で30分間攪拌した。次に、233mlの純水に酢酸0.14gを溶解することで調製した0.01mol/l酢酸水溶液にエタノール93mlをよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で30分間攪拌した後、攪拌したまま加熱し102℃のオイルバス上で1時間リフラックスさせた。この時の液温は80℃であった。次に、この液を放冷した後グラスフィルターで濾過し、500mlの純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を2回繰り返した後、空气中60℃で4時間乾燥し、室温～550℃まで1時間で昇温し同温度で3時間焼成することにより、27.4gの白色な固体を得た。得られた固体を粉碎し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末8.0gに市販の塩化ルテニウム水和物($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%)1.13gを水8.2gに溶解した液を含浸させた後、空气中60℃で1時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素50ml/min、窒素100ml/minの混合気流下、室温から300℃まで1時間30分で昇温し、同温度で1時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末8.4gを100ml/minの空気気流下で、室温から600℃まで3時間20分で昇温し、同温度で3時間焼成することにより、8.5gの灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、

12~18. 5メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、酸化チタン担体で希釈せず、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させた以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.46 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0042】

比較例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2mmの球形の酸化チタン担体（堺化学工業（株）CS-300S-12）5.0gに、あらかじめ塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%）0.71gを1.67gの水に溶解した溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）0.835gと水4.1gとエタノール22.1gからなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの塩化ルテニウムを担持した酸化チタン担体を加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液の発泡が見られた。発泡がおさまってから、還元処理した固体を濾別した。次に、500mlの純水で30分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を5回繰り返した。次に、この固体を60℃で4時間乾燥した。5.2gの黒色固体が得られた。次いで、この固体に、塩化カリウム0.19gを純水3.1gに溶解した溶液を2回に分けて含浸した。塩化カリウム水溶液の含浸量は1回目1.7g、60℃で1時間で乾燥後、2回目1.4gであった。得られた固体を60℃で4時間乾燥した。乾燥したものを空气中で350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。次に、得られた固体を500mlの純水で30分間洗浄し濾別した。この操作を5回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を60℃で4時間乾燥して

、球形の黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.1 g が得られた。調製した触媒における担持された酸化ルテニウムの分布を E P M A で測定した結果、担体全体にほぼ均一にルテニウムが分布していた。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、6.2 重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、4.7 重量%であった。また、この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.50 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを 187 ml/min、酸素ガスを 199 ml/min で流通させた以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.92 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0043】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、触媒に含有されるルテニウムの単位重量当りの活性が高い触媒を製造する方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

形状が球形である場合の触媒の断面を示す図である。図中、斜線を施した部分は、酸化ルテニウムを含有する部分である。

【図 2】

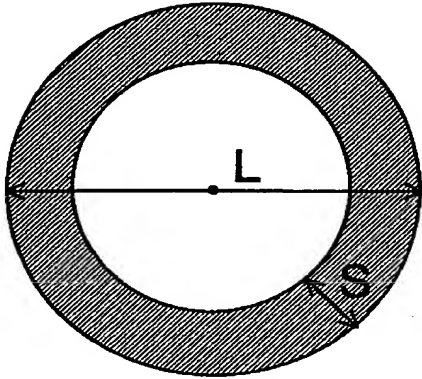
形状が円柱状である場合の触媒の断面を示す図である。図中、斜線を施した部分は、酸化ルテニウムを含有する部分である。

【図 3】

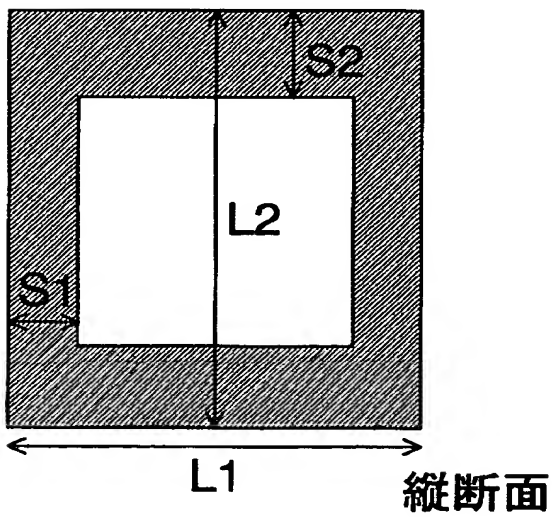
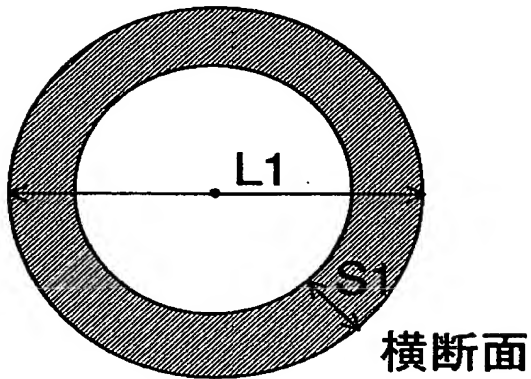
形状が内部に空隙部を有する円柱状である場合の触媒の断面を示す図である。図中、斜線を施した部分は、酸化ルテニウムを含有する部分である。

【書類名】 図面

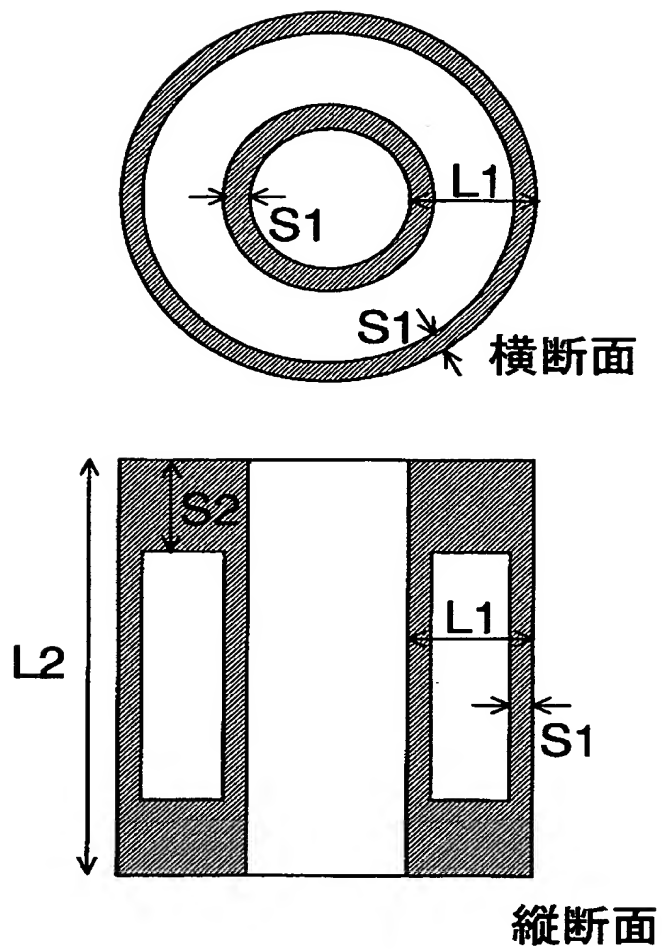
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、触媒に含有されるルテニウムの単位重量当りの活性が高い触媒を製造する方法を提供する。

【解決手段】 触媒の全外表面の80%以上の外表面について下記式(1)を充足し、担体の外表面殻層にのみ酸化ルテニウムを含有する担持酸化ルテニウム触媒の製造方法であって、担体にアルカリを担持し、次にハロゲン化ルテニウム、ルテニウムオキシ塩化物、ルテニウムアセチルアセトネート錯体、ルテニウム有機酸塩及びルテニウムニトロシル錯体からなる群から選ばれる少なくとも一種のルテニウム化合物を担持し、次に還元剤で処理し、更に酸化する、担持酸化ルテニウム触媒の製造方法。

$$S/L < 0.35 \quad (1)$$

L：触媒の表面の任意の一点(A)において触媒表面に垂直に触媒内部へ下した垂線が、点(A)の反対側で触媒から外部へ出る触媒表面上の点を点(B)とする場合の点(A)と点(B)の距離

S：上記の点(A)から上記の垂線上に測定される距離であって、点(A)から酸化ルテニウムの存在がなくなる点(C)までの距離

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093285

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社,